

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/026356 A1

(51) 国際特許分類:  
33/14, 3/22, G02B 1/10, G09F 9/00, 9/30 H05B 33/02,

坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09372

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 島本鋼業ビル Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2002 年 9 月 12 日 (12.09.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2001-276422 2001 年 9 月 12 日 (12.09.2001) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大塚 義和 (OOT-SUKA, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 日産化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 阿部 豊彦 (ABE, Toyohiko) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 日産化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 元山 賢一 (MO-TOYAMA, Kenichi) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県船橋市

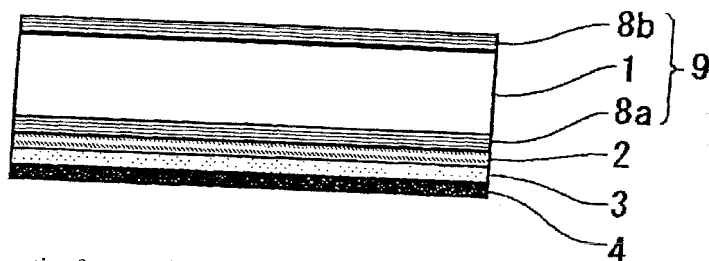
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT-USE TRANSPARENT SUBSTRATE AND ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板および素子



(57) Abstract: A transparent substrate capable of improving the light extracting efficiency of an organic electroluminescence element, and an organic electroluminescence element high in luminous efficiency and excellent in mass-production efficiency using this substrate. An organic electroluminescence element-use transparent substrate characterized by providing on the opposite surfaces of a transparent substrate at least one layer of optical interference film having a refraction index and a film thickness that reduce a reflection quantity for light emitted from a light emitting layer, an organic electroluminescence element having the transparent substrate.

[続葉有]

WO 03/026356 A1



---

(57) 要約:

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子の光取り出し効率を改善できる透明性基板、及びこれを用いることにより高い発光効率でありかつ量産性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

有機エレクトロルミネッセンス素子の透明性基板において、透明性基板の両面に、発光層からの発光に対して反射量が減少するような屈折率および膜厚を有する少なくとも1層の光学干渉膜を設けたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板、及び該透明性基板を有する有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

## 明 細 書

## 有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板および素子

## 技術分野

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子用基板およびこれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

## 背景技術

有機エレクトロルミネッセンス素子は近年のフラットディスプレイの需要の高まりから新たに注目されている素子である。素子の構成は、ガラス基板上に形成した陽極、ホール輸送層、電子輸送性発光層、陰極のものがTangとVanslykeにより提案されている (Appl. Phys. Lett., 51, 913, 1987)。この他には、ガラス基板のかわりにフィルム基板を用いて軽量化やかとう性を実現した素子 (Semiconductor FPD World 2001, 6, 152)、前記素子構成のうち陰極に透明性材料を用い、さらにその上に透明性フィルムを設置して陰極側から発光を取り出すトップエミッション方式を採用した素子 (Semiconductor FPD World 2001, 4, 136) などが知られている。有機エレクトロルミネッセンス素子は、従来フラットパネルディスプレイとして広く用いられてきた液晶素子に比較して優れた点を有する。

すなわち自発光素子であるがゆえに視野角依存性が少ないこと、消費電力が小さいこと、きわめて薄い素子にできることである。しかしながらフラットディスプレイとするにはいまだ解決すべき問題点も多い。そのうち一つは素子の発光寿命が短いことである。これに対しては現在、素子の構成要素のうち発光層材料を改良することによって1万時間程度の寿命が達成されているが、フラットディスプレイにこの素子を適用するためにはまだ満足できる寿命ではない。寿命が短いとフラットディスプレイに静止画を長時間表示した場合、点灯画素と非点灯画素の間に輝度の差が生じ残像として視認されるという、残像現象があるためである。

発光寿命に関係する要因は多々あるが、発光輝度を高めるためにより高い電圧

を素子に印加すると、より寿命が短くなることが知られている。しかしながら有機エレクトロルミネッセンス素子を用いたディスプレイの発光輝度は、低電圧の印加状態では満足できるものではなく、昼間室外でのディスプレイの視認性を確保するためには素子に高い電圧を印加して発光輝度を高める必要がある。このように有機エレクトロルミネッセンス素子には、寿命を長くしようとすれば発光輝度を弱くせねばならず、視認性を高めようとすれば寿命が短くなるというジレンマに陥っていた。

この問題を解決するために、従来より有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層材料の改良が精力的に進められてきた。すなわちより低い電圧印加で高い発光輝度を実現するため、内部エネルギー効率の高い発光層材料を開発するものである。

一方、Thompsonらによれば有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を示す外部エネルギー効率は、素子の内部エネルギー効率と光取り出し効率との積であらわせる (Optics Letters 22, 6, 396, 1997)。すなわち有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上するためには、内部エネルギー効率を向上させるほかに、光取り出し効率も向上させる必要がある。

光取り出し効率とは、素子の発光に対して素子の透明性基板正面から大気中に放出される発光の割合である。すなわち発光層での発光が大気中に放出されるには、幾つかの屈折率の異なる媒質の界面を通過する必要があるが、スネルの屈折の法則に従えば、各界面にその臨界角以上の角度で入射した光は、界面で全反射されて層中に導波し消失するか層側面より放出され、その分だけ素子正面からの光放出が減少する。

前記Thompsonらによれば有機エレクトロルミネッセンス素子の光取り出し効率は約0.175であり、発光層で発生した光のおよそ18%は素子外に取り出されるが、残り約82%は素子中に封じ込められ消失するか素子側面から放出している。

このため、光取り出し効率を向上することが重要な課題であり、従来より様々な試みが行われている。透明電極や発光層に粒界を形成し可視光を散乱させるも

の（特公平 3－1 8 3 2 0 号公報）、透明性基板として一方の表面が粗面化されたガラス基板を用いて発光を散乱させるもの（特開昭 6 1－1 5 6 6 9 1 号公報）、電極と有機層との界面付近に散乱領域を設けたもの（特開平 0 9－1 2 9 3 7 5 号公報）が開示されている。しかしながらこれらの試みは全て素子各層の膜厚を乱す恐れがあり、絶縁破壊および素子発光の不均一性を生じる原因となるため、素子の量産性の観点からは満足できるものではなかった。

また、この他には透明性基板と発光層の間に光学干渉膜などの反射防止処理をおこなったものが開示されている（特開平 2－5 6 8 9 2、特開平 3－2 9 7 0 9 0 号公報）。しかし、これらは屈折率の大きな無機エレクトロルミネッセンス素子において効果のあるものであり、屈折率の比較的小さな有機エレクトロルミネッセンス素子の場合では、透明性基板と発光層側透明電極との界面だけではなく透明性基板と大気界面での全反射も大きな問題であるために十分な効果を上げられない。

さらに言えば、上記の発明は、外部光が透明性基板を透過し素子裏面の鏡面電極で反射し、コントラスト等素子の表示品質が低下することの防止を目的としたものであり、光取り出しという観点ではその屈折率、膜厚の設定が大きく異なる。

したがって有機エレクトロルミネッセンス素子の光取り出し効率が低いという問題点は依然解決されていない。

本発明は上述の背景に基づきなされてものであり、その目的は有機エレクトロルミネッセンス素子の光取り出し効率を改善することのできる透明性基板を提供し、これを用いることにより高い発光効率でありかつ量産性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明は、以下の特徴を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板、及びこれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

（１）有機エレクトロルミネッセンス素子の透明性基板において、該透明性基板の両面に、発光層からの発光に対して反射量が減少するような屈折率および膜厚

を有する少なくとも1層からなる光学干渉膜を設けたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板。

(2) 光学干渉膜が、屈折率、1.1～2.3及び膜厚10～25,000nmを有する上記(1)記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板。

(3) 光学干渉膜が、高屈折率膜と低屈折率膜からなる複層膜、又は異なる膜厚を有する複層膜である上記(1)又は(2)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板。

(4) 光学干渉膜が、金属酸化物のゾルゲル材料を透明性基板に塗布焼成したものからなる上記(1)、(2)又は(3)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板。

(5) 金属酸化物のゾルゲル材料が、金属アルコキシドを酸性化合物又は塩基性化合物の存在下に有機溶媒中で重縮合反応して得られるものである上記(4)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板。

(6) 金属アルコキシドが、アルコキシシラン、又はチタニウム、ジルコニウム、アルミニウム若しくはタンタリウムのテトラアルコキシ化合物である上記(5)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板。

(7) 光学干渉膜が金属酸化物のゾルゲル材料をディップ法によって透明基板の両面に成膜焼成したものからなる上記(1)～(6)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板。

(8) 透明性基板が、シリカガラス、ソーダガラス又は有機フィルムである上記(1)～(7)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板。

(9) 上記(1)～(8)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 図面の簡単な説明

図1： 本発明による透明性基板を有機エレクトロルミネッセンス素子に適用したものを示した断面図。

図 2 : 従来の透明性基板を用いた場合の発光層からの光の内部閉じ込めを示したものを示した断面図。

図 3 : 本発明による透明性基板を用いた場合の発光層からの光の、基板正面からの取り出しを示したものを示した断面図。

#### 符号の説明

1. 透明性基板
2. 透明性電極
3. 発光層を有する有機層
4. 電極
5. 透明性電極と透明性基板との界面で反射し素子内を導波する光
6. 透明性基板と大気との界面で反射し素子内を導波する光
7. 界面で全反射せず、素子より取り出される光
- 8 aおよび 8 b. 本発明による光学干渉層
9. 本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板
10. 本発明による光学干渉層の作用により素子外へ取り出された光
11. 本発明による光学干渉層の作用により素子外へ取り出された光
- $\theta_1$ . 透明性電極と透明性基板との界面の全反射角
- $\theta_2$ . 透明性基板と大気との界面の全反射角

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の透明性基板を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の例を図 1 に示す。図 1 の構成の素子は、通常本発明による透明性基板 9 の上に透明電極 2、発光層を含む有機層 3、電極 4、を順次堆積してゆくことにより作成される。これらの堆積層の厚みは非常に薄く、透明性基板表面が粗面であると絶縁破壊をおこす恐れがある。したがって本発明による透明性基板 9 の素子側表面は十分に平滑化されている必要がある。

また、トップエミッション方式の素子構成にも本発明は適用でき、この方式には発光素子を別の基板に形成した後に本発明による透明性基板 9 を組み合わせて

作成される。

本発明による光学干渉膜を備えた透明性基板 9 を用いると、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層 3 から垂直に近い角度で該透明基板 9 に入射した光については、各膜界面の反射光と入射光の位相が相反するために干渉作用がおこり反射光が減少するが、界面における光の運動量保存の法則により透過光がその分増加する。このため透明性基板正面から、より多くの光を取り出すことが出来るようになる。

一方、図 2 に示すように従来の光学干渉膜の設けられていない透明性基板 1 を用いた場合について、発光層 3 より発生した光のうち透明性基板 1 へ臨界角  $\theta_1$  以上の角度で入射した光 5 は全反射される。全反射された光はもう一方の電極表面 4 で再び全反射され、これを繰り返すことによって光は素子内を導波し消失する。臨界角  $\theta_1$  以下の角度で入射し透明性基板 1 内に入射した光であっても、透明性基板と大気界面において再び反射・屈折が起こり、臨界角  $\theta_2$  以上の角度で入射した光 6 は全反射されて、透明性基板 1 内を導波してしまい基板正面より光をとりだすことはできない。

ところが図 3 に示すように、本発明による光学干渉膜 8 を備えた透明性基板を用いると、原理は現時点では明らかではないが、発光層から透明性基板との界面に臨界角  $\theta_1$  および  $\theta_2$  以上の角度で入射した光であっても、透明性基板正面より幾らか光を取り出すことが出来るようになる。したがって本発明による透明性基板を用いるだけで通常の有機エレクトロルミネッセンス素子の外部発光効率を大幅に向上させることができ、ひいては先述のように有機エレクトロルミネッセンス素子の発光輝度と寿命の両立を達成することが可能となる。

また本発明による透明性基板は、両面に光学干渉膜を持つ構造であるため、ディップ法など安価に大面積基板を作成できる塗布方法を適用できるというメリットがある。

本発明に用いる透明性基板とはシリカガラス、ソーダガラス、有機フィルムなどの透明な基体である。表面にカラーフィルタやブラックマトリクスが形成されているものでもよい。この透明性基板の両面に、発光素子からの発光に対して反



射量が減少するような屈折率および膜厚を有する少なくとも1層からなる光学干渉膜を形成する。例えば1層の光学干渉膜を設置する場合は、次の式に基づき反射率が極小となるようにその膜厚および屈折率を設定する。

$$R = \{ (n^2 - n_g \times n_t) \div (n^2 + n_g \times n_t) \}^2$$

透明性基板は透明性電極と接しており反射性界面を形成しているが、該界面に単層膜を置き特定波長 $\lambda$ での反射がゼロになる条件は、光学干渉膜の膜厚を $d$ 、その屈折率を $n$ 、透明性基板の屈折率を $n_g$ 、透明性電極の屈折率を $n_t$ 、任意の自然数を $N$ とすると、 $n = (n_g \times n_t)^{1/2}$ 、かつ $n \times d = (\lambda \div 4) \times N$ となる。通常、ディスプレイの反射防止膜に適用する場合は、可視光全域の反射を考慮するので $\lambda$ は中心波長である520nmをもとに設定する。なお、本発明で $N$ は通常1～50の範囲で用いられる。

上記の式はすなわち膜の屈折率が基板の屈折率の2乗根となる振幅条件およびその光学的厚さが中心波長の $1/4$ の $N$ 倍になる位相条件が必要であることを表している。例えば透明性基板の屈折率が1.5であり透明性電極の屈折率が2.0である場合、用いるべき単層膜の屈折率は1.73となり、さらに中心波長を520nmに設定すれば $n \times d = 130$ nmとなり、単層膜の膜厚は約75nmの $N$ 倍とすればよい。このようにして、本発明における光学干渉膜は、屈折率が通常、好ましくは1.1～2.3、特に好ましくは1.2～1.9である。また、膜厚は通常、好ましくは10～500nmの $N$ 倍、特に好ましくは50～200nmの $N$ 倍を有するのが好適であり、通常好ましくは10～25,000nm、特に好ましくは50～10,000nmを有する。

また、さらに広い波長範囲にて比較的低反射に抑える目的では2層膜などの複層膜を用いてもよい。2層膜の構成としては好ましくは二通りある。その一つは、屈折率の差が好ましくは0.01～1.00異なる、高屈折率膜と低屈折率膜を順次重ねて成膜するものであり、各々の膜においての反射率を抑えた膜厚に設定する。もう一つは構造は同じで各々の膜厚が、好ましくは中心波長の $1/4$ の $N$ 倍と $1/2$ の $N$ 倍になるタイプである。

さらに、より広い波長範囲で低反射率に抑えるためには光学干渉膜を3層膜以

上の多層膜にしてもよい。本発明による光学干渉膜の構成材料は、上記の式に基づき得られる適切な屈折率と膜厚を実現することの出来るものであれば有機単分子、有機高分子、無機金属酸化物を問わず使用することができるが、金属アルコキシドの重縮合物であるゾルゲル材料が好ましい。このゾルゲル材料は、金属アルコキシドを酸性化合物又は塩基性化合物の存在下に有機溶媒中で重縮合反応することによって得られる。

この酸性化合物としては、例えば硝酸、塩酸等の鉱酸やシュウ酸、酢酸等の有機酸が挙げられる。また塩基性化合物としては、例えばアンモニア等が挙げられる。上記金属アルコキシドとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ステアリルトリメトキシシラン、ステアリルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシトリエトキシシラン、3-メタクリルオキシトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類、又は、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のジアルコキシシラン類等、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラプロポキシド、チタニウムテトラブトキシド等のチタニウムテトラアルコキシド化合物、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ

プロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド等のジルコニウムテトラアルコキシド化合物、アルミニウムトリブトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリエトキシド等のアルミニウムトリアルコキシド化合物、バリウムジエトキシド等のバリウムジアルコキシド化合物、タンタリウムペンタプロポキシド、タンタリウムペンタブトキシド等のタンタリウムペンタアルコキシド化合物、セリウムテトラメトキシド、セリウムテトラプロポキシド等のセリウムテトラアルコキシド化合物、イットリウムトリプロポキシド等のイットリウムトリアルコキシド化合物、ニオブウムペンタメトキシド、ニオブウムペンタエトキシド、ニオブウムペンタブトキシド等のニオブウムペンタアルコキシド化合物、カドミウムジメトキシド、カドミウムジエトキシド等のカドミウムジアルコキシド化合物等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて用いる事が出来る。

上記アルコキシシランの中でも、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン、チタニウムテトラアルコキシド化合物、ジルコニウムテトラアルコキシド化合物、アルミニウムトリアルコキシド化合物、タンタリウムペンタアルコキシド化合物を好ましく用いる事が出来る。

上記のアルコキシシラン及び金属アルコキシドの重縮合反応、並びに金属塩の溶解の際に使用する有機溶剤は、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ジエチルセロソルブ、ジエチルカルビトール等のグリコールエーテル類、N-メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド等が挙げられ、それらを単独で又は2種以上混合して使用する事が出来る。また、塗布液の長期保存性を高める為や、塗布液を基材に塗布した際の乾燥むらを防止する目的で、加水分解終了後、副生する低沸点のアルコール類を留去して、塗布液中の溶剤を高沸点化、高粘度化する事が出来る。

次に、本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板の製造方法の一例について説明する。まず、上記の金属アルコキシド重縮合物を上記の有機溶媒に溶解させた塗布液を作成する。

この塗布液は、ディッピング、スピコート、転写印刷、刷毛塗り、ロールコート、スプレー等の通常使用される塗布法により透明性基材の両面に塗布する。量産性の観点からは、一度の操作で両面に平滑に塗布でき大面積化も容易なディップ法を用いることが好ましい。得られた塗布膜は、その材質にもよるが金属アルコキシドを原料とした者は50～80℃の温度で乾燥した後、100℃以上、好ましくは100～500℃の温度で0.5～1時間で焼成させる。この加熱硬化は、オーブン炉、ホットプレート等の装置を用いて行うことができる。

この後、塗布膜を形成した透明性基板を必要に応じ研磨、プレス、透明性平坦化膜の塗布などの方法によって平滑化することができる。

またここでは単層膜の場合を述べたが、上記の工程を繰り返すことにより複数層の光学干渉膜とすることができる。当然ながら複数層の光学干渉膜にする場合は、その構成する各層の組成、膜厚、屈折率はおのこの独立していてもかまわない。

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらは例示的なものであって、本発明をなんら限定するものではない。

#### 実施例 1

ガラス基板の両面にディップ法により、シリカ系のゾルゲルコーティング材（日産化学工業社製 商品名 LR-201A）を膜厚103nmになるように成膜した。この基板をオーブンで30分間、510℃に加熱して焼成した。オーブンから取り出して、この塗膜の屈折率を測定したところ1.26であった。また、この基板の550nmの波長の光における反射率を測定したところ2%であった。本処理を施していないガラス基板の反射率は4%であることから、本処理によって反射率が減少していることがわかった。

#### 実施例 2

ガラス基板の両面にディップ法により、（シリカ＋無機酸化物）系のゾルゲル

コーティング材（日産化学工業社製 商品名 H-7000、H-1000、LR-202）をおのおの膜厚103 nmになるように積層成膜した。この基板をオーブンで30分間、510℃に加熱して焼成した。オーブンから取り出して、この基板の550 nmの波長の光における反射率を測定したところ0.3%であった。本処理を施していないガラス基板の反射率は4%であることから、本処理によって反射率が減少していることがわかった。

### 実施例3

上記実施例1と実施例2より得られた光学干渉層を有する透明性基板、および光学干渉層を形成していない透明性基板を比較例として用いて、それぞれ有機エレクトロルミネッセンス素子を作成した。それぞれの透明性基板の一方の光学干渉層の上に、透明性電極としてスパッタ法によりインジウムチンオキサイド（ITO）を100 nmの厚みで成膜した。このときのシート抵抗値は $20 \Omega / \text{cm}^2$ であった。

この表面にホール輸送層材料としては本出願人が先に出願した特願2000-341775号に記載のオリゴアニリン誘導体（アニリン5量体をDMFに溶解させそれに3倍モル当量の5-スルホサリチルをドーピングしたもの）を70 nmの厚みで、発光層としてはN, N'-ビス（1-ナフチル）-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビスフェニル-4, 4'-ジアミン（ $\alpha$ -NPD）を50 nmの厚みで、電子輸送層としてはトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（Alq<sub>3</sub>）を50 nmの厚みで順次形成した。続いて陰極としてマグネシウム-銀合金を蒸着し形成した。このときの陰極の膜厚は200 nmとした。

このようにして作成した有機エレクトロルミネッセンス素子の両電極に電圧を10 V印加し、透明性基板正面からの発光量を測定し、比較例の測定値を1として実施例1と実施例2の透明性基板より作成した素子の測定値と比較した。

その結果、実施例1の素子では1.2、実施例2の素子では1.3となり、このことから本発明による透明性基板を用いることで従来構造の有機エレクトロルミネッセンス素子の面発光輝度を大幅に上昇させることを確認するに至った。

### 産業上の利用可能性

以上、詳述したようにこの発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用基板は量産性に優れ、かつこの基板を用いて素子を構成することにより、光の外部取り出し効率を向上させた有機エレクトロルミネッセンス素子を作成することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 有機エレクトロルミネッセンス素子の透明性基板において、該透明性基板の両面に、発光層からの発光に対して反射量が減少するような屈折率および膜厚を有する少なくとも1層からなる光学干渉膜を設けたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板。
2. 光学干渉膜が、屈折率、1.1～2.3及び膜厚が10～25,000nmを有する請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板。
3. 光学干渉膜が、高屈折率膜と低屈折率膜からなる複層膜、又は異なる膜厚を有する複層膜である請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板。
4. 光学干渉膜が、金属酸化物のゾルゲル材料を透明性基板に塗布焼成したものからなる請求項1、2又は3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板。
5. 金属酸化物のゾルゲル材料が、金属アルコキシドを酸性化合物又は塩基性化合物の存在下に有機溶媒中で重縮合反応して得られるものである請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板。
6. 金属アルコキシドが、アルコキシシラン、又はチタニウム、ジルコニウム、アルミニウム若しくはタンタリウムのテトラアルコキシ化合物である請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板。
7. 光学干渉膜が金属酸化物のゾルゲル材料をディップ法によって透明基板の両面に成膜焼成したものからなる請求項1～6のいずれかに記載の有機エレクト

ロルミネッセンス素子用透明性基板。

8. 透明性基板が、シリカガラス、ソーダガラス又は有機フィルムである請求項1～7のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板。

9. 請求項1～8のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用透明性基板を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。



1 / 1

図 1

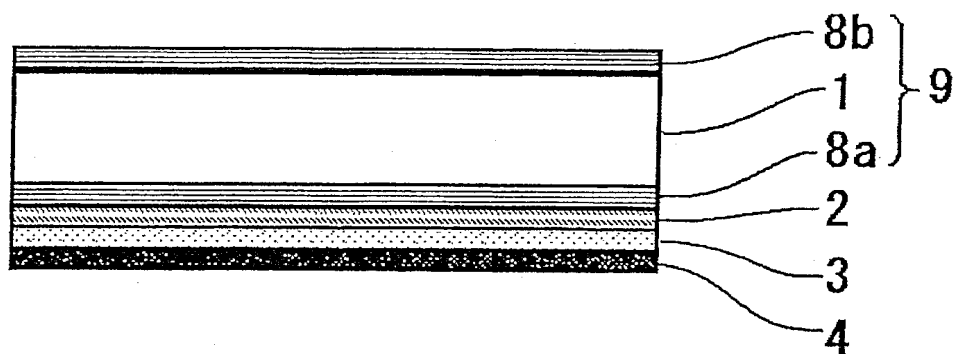


図 2

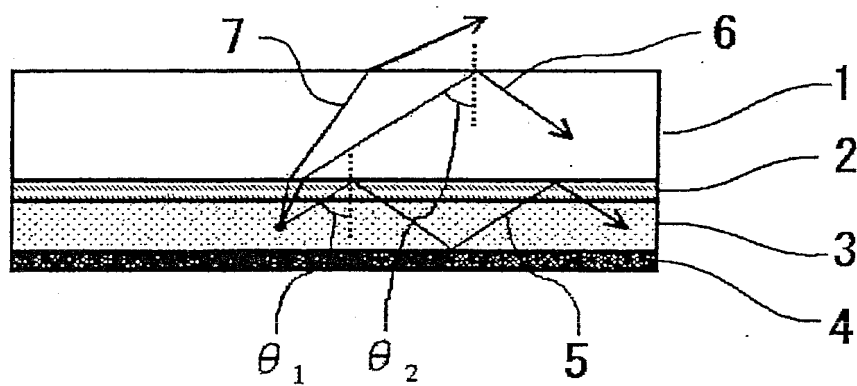
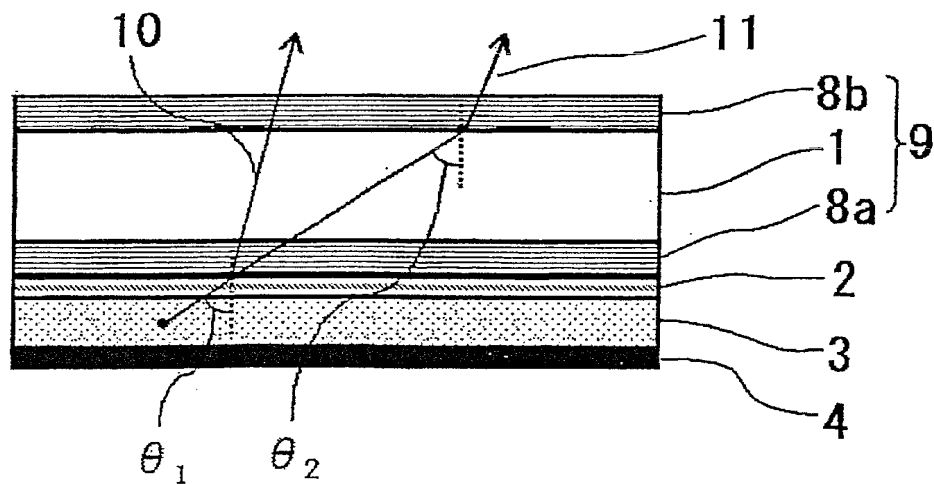


図 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09372

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H05B33/02, 33/14, 3/22, G02B1/10, G09F9/00, 9/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H05B33/00-33/28, G02B1/10, G09F9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1940-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-270170 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 09 October, 1998 (09.10.98), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
Y	JP 10-255978 A (Pioneer Electronic Corp.), 25 September, 1998 (25.09.98), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
Y	JP 11-109328 A (Seiko Epson Corp.), 23 April, 1999 (23.04.99), Full text; all drawings (Family: none)	4-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 October, 2002 (25.10.02)

Date of mailing of the international search report  
12 November, 2002 (12.11.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl<sup>7</sup> H05B33/02, 33/14, 3/22  
 G02B 1/10  
 G09F 9/00, 9/30

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl<sup>7</sup> H05B33/00-33/28  
 G02B 1/10  
 G09F 9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 10-270170 A (三洋電機株式会社) 1998. 10. 09, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P 10-255978 A (パイオニア株式会社) 1998. 09. 25, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P 11-109328 A (セイコーエプソン株式会社) 1999. 04. 23, 全文, 全図 (ファミリーなし)	4-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 25. 10. 02

国際調査報告の発送日 12.11.02

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 寺澤 忠司



3 X 9623

電話番号 03-3581-1101 内線 3371

**WO 03/026356 A1**

WO 03/026356 A1 corresponds to US Patent application US 2004/0247875 A1, a copy of which is attached herewith.



US 20040247875A1

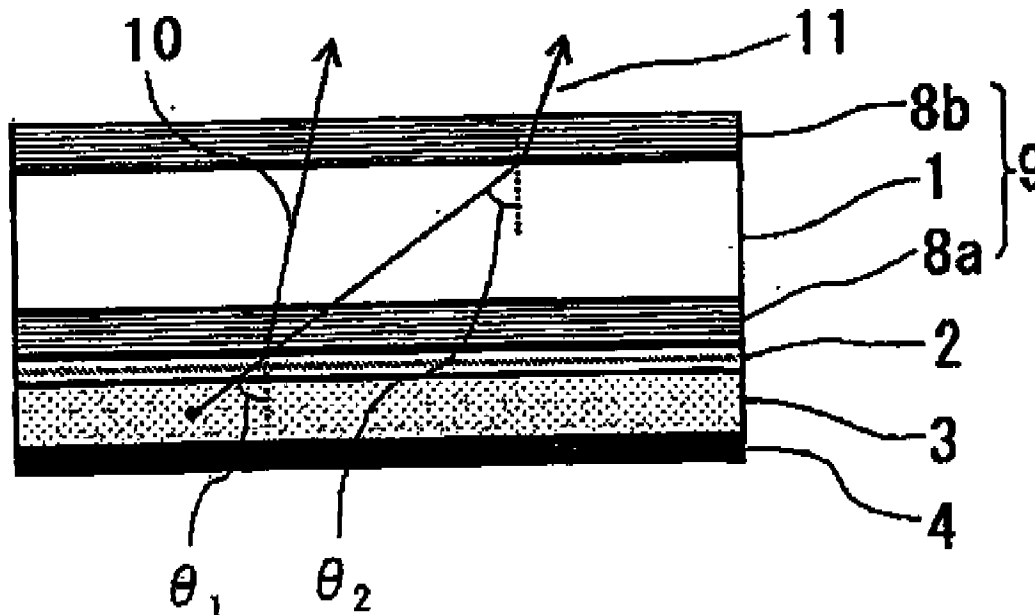
(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**  
**Ootsuka et al.**(10) **Pub. No.: US 2004/0247875 A1**(43) **Pub. Date: Dec. 9, 2004**(54) **ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE  
ELEMENT-USE TRANSPARENT SUBSTRATE  
AND ELEMENT****Publication Classification**(51) **Int. Cl.<sup>7</sup>** ..... B32B 7/02; H05B 33/12(52) **U.S. Cl.** ..... 428/411.1; 428/212; 428/213;  
428/917; 428/446; 428/702;  
257/98; 313/112(76) **Inventors:** Yoshikazu Ootsuka, Tokyo (JP);  
Toyohiko Abe, Tokyo (JP); Kenichi  
Motoyama, Chiba (JP)**Correspondence Address:****OBLON, SPIVAK, MCCLELLAND, MAIER &  
NEUSTADT, P.C.**  
**1940 DUKE STREET**  
**ALEXANDRIA, VA 22314 (US)**(57) **ABSTRACT**

The present invention provides a transparent substrate capable of improving the light extraction efficiency of an organic electroluminescence device, and an organic electroluminescence device with high luminous efficiency and with excellent mass productivity using the substrate.

The present invention relates to a transparent substrate for an organic electroluminescence device characterized in that an optical interference film comprising at least one layer having such a refractive index and a film thickness as to reduce a quantity of reflection of light emitted from a light-emitting layer is provided on both sides of the transparent substrate in the organic electroluminescence device, and to an organic electroluminescence device comprising the transparent substrate.

(21) **Appl. No.:** 10/489,099(22) **PCT Filed:** Sep. 12, 2002(86) **PCT No.:** PCT/JP02/09372(30) **Foreign Application Priority Data**

Sep. 12, 2001 (JP) ..... 2001-276422



Patent Application Publication Dec. 9, 2004

US 2004/0247875 A1

Fig. 1

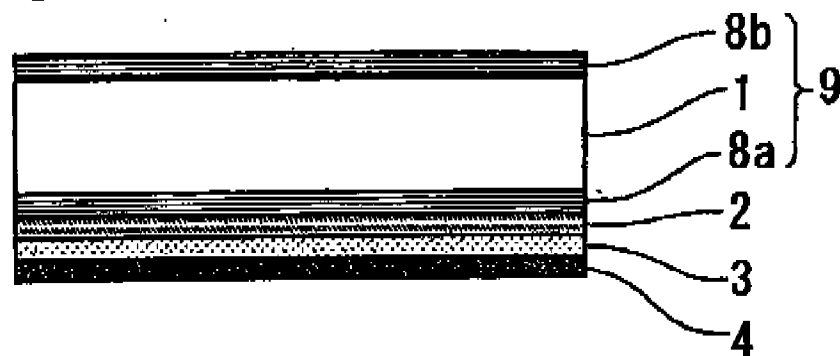


Fig. 2

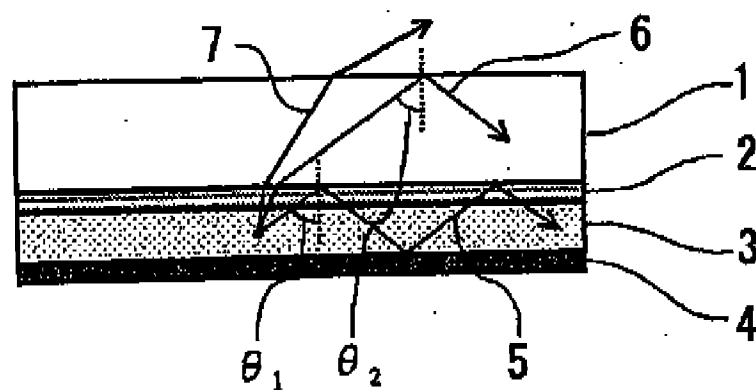
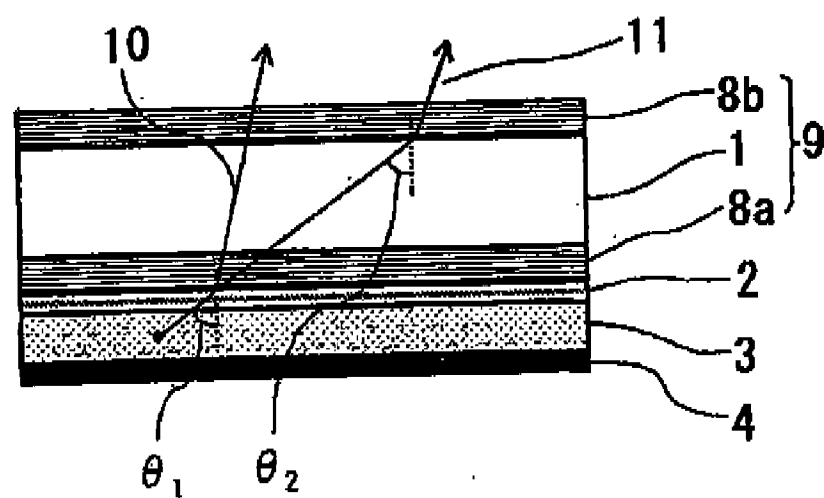


Fig. 3



US 2004/0247875 A1

Dec. 9, 2004

1

# ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT-USE TRANSPARENT SUBSTRATE AND ELEMENT

## TECHNICAL FIELD

[0001] The present invention relates to a substrate for an organic electroluminescence device, and an organic electroluminescence device using it.

## BACKGROUND ART

[0002] The organic electroluminescence devices are devices newly getting attention with recent increasing demand for flat displays. A device configuration proposed by Tang and Vanslyke is one consisting of an anode, a hole transporting layer, an electron transporting light-emitting layer, and a cathode formed on a glass substrate (Appl. Phys. Lett., 51, 913, 1987). Other known devices include a device achieving lightweight and flexible natures by using a film substrate in place of the glass substrate (Semiconductor FPD World 2001, 6, 152), a device adopting a top emission scheme wherein the cathode in the above device configuration is made of a transparent material and a transparent film is placed thereon, so as to extract light from the cathode side (Semiconductor FPD World 2001, 4, 136), and so on. The organic electroluminescence devices have advantages over the liquid crystal devices commonly used heretofore as flat panel displays.

[0003] Namely, the advantages are less viewing angle dependence by virtue of self-emitting devices, low power consumption, and capability of formation of extremely thin devices. However, they still have many problems to be solved, in order to be applied to flat displays. One of the problems is a short emission lifetime of the device. A present solution to this is an improvement in the material of the light-emitting layer out of the components of the device to achieve the lifetime of approximately ten thousand hours, which is less than a satisfactory lifetime for application of this device to the flat displays. The reason is that if a still image is displayed over a long period of time on a flat display in application of the short-lifetime device, there occurs an image retention phenomenon in which the difference in luminance between on pixels and off pixels is visually recognized as an after image.

[0004] There are a lot of factors associated with the emission lifetime, but it is known that the lifetime becomes shorter as a higher voltage is applied to the device in order to enhance the luminance of emission. However, the luminance of emission of the display using the organic electroluminescence device is not satisfied by application of a low voltage, but on the contrary the luminance of emission has to be increased by applying a high voltage to the device, in order to secure visibility of the display outdoors during the day. As described above, the organic electroluminescence devices faced with such a dilemma that the luminance of emission needed to be lowered in order to lengthen the lifetime, whereas the lifetime became shorter with enhancement of visibility.

[0005] In order to solve this problem, improvements have energetically been made heretofore in the material of the light-emitting layer in the organic electroluminescence devices. Namely, attempts were made to develop the materials of the light-emitting layer with high internal energy

efficiency, in order to achieve a high luminance of emission with application of a lower voltage.

[0006] On the other hand, Thompson et al. teach that the external energy efficiency indicating the luminous efficiency of the organic electroluminescence device can be expressed by the product of the internal energy efficiency and light extraction efficiency of the device (Optics Letters 22, 6, 396, 1997). Namely, it is necessary to increase not only the internal energy efficiency but also the light extraction efficiency, in order to increase the luminous efficiency of the organic electroluminescence device.

[0007] The light extraction efficiency is a rate of light released from the front face of the transparent substrate of the device into the atmosphere to light emitted in the device. Namely, the light emitted in the light-emitting layer needs to pass through interfaces between some media with different indices of refraction before released into the atmosphere, and, according to the Snell's law of refraction, light incident at angles equal to or greater than the critical angle to each interface is totally reflected by the interface to propagate and dissipate in the layer or to be released through the side face of the layer, so that the light released from the front face of the device is decreased by that degree.

[0008] The foregoing Thompson et al. describe that the light extraction efficiency of the organic electroluminescence device is about 0.175, which means that approximately 18% of the light emitted in the light-emitting layer is extracted to the outside of the device but the rest, about 82%, is confined in the device to dissipate or is released from the side face of the device.

[0009] For this reason, a significant issue is to increase the light extraction efficiency and a variety of attempts have been made heretofore. The devices disclosed so far include one in which grain boundaries are formed in the transparent electrode or in the light-emitting layer so as to scatter visible light (JP-B-3-18320), one in which a glass substrate with one surface being roughened is used as a transparent substrate to scatter the light (JP-A-61-156691), and one in which a scattering region is provided in the vicinity of the interface between the electrode and the organic layer (JP-A-9-129375). However, these attempts all involve a risk of making the thickness of each layer of the device uneven and it can be the cause to induce dielectric breakdown and unevenness of emission of the device; therefore, those attempts were not satisfactory in terms of mass productivity of the device.

[0010] Other devices disclosed heretofore include those in which an antireflection treatment such as an optical interference film is provided between the transparent substrate and the light-emitting layer (JP-A-2-56892 and JP-A-3-297090). However, these demonstrate the effect in inorganic electroluminescence devices with large refractive indices, but, in the case of the organic electroluminescence devices with relatively small refractive indices, they fail to achieve satisfactory effect, because the total reflection poses a significant issue not only on the interface between the transparent substrate and the emitting-layer-side transparent electrode but also on the interface between the transparent substrate and the atmosphere.

[0011] For that matter, the above inventions are aimed at preventing the ambient light from passing through the

US 2004/0247875 A1

Dec. 9, 2004

2

transparent substrate and being reflected by the mirror-finished electrode on the back side of the device so as to degrade the display quality of the device such as contrast, and are thus significantly different in setting of the refractive index and thickness of the film in terms of extraction of light.

[0012] Therefore, the problem of low light extraction efficiency of the organic electroluminescence device still remains unsolved.

[0013] The present invention has been accomplished on the basis of the above-stated background and an object thereof is to provide a transparent substrate capable of achieving an improvement in the light extraction efficiency of the organic electroluminescence device and to provide an organic electroluminescence device with high luminous efficiency and with excellent mass productivity using the substrate.

#### DISCLOSURE OF THE INVENTION

[0014] The present invention provides a transparent substrate for an organic electroluminescence device having the following features, and an organic electroluminescence device using it.

[0015] (1) A transparent substrate for an organic electroluminescence device, wherein an optical interference film comprising at least one layer having such a refractive index and a film thickness as to reduce a quantity of reflection of light emitted from a light-emitting layer is provided on both sides of the transparent substrate.

[0016] (2) The transparent substrate according to the above (1), wherein the optical interference film has the refractive index of from 1.1 to 2.3 and the film thickness of from 10 to 25,000 nm.

[0017] (3) The transparent substrate according to the above (1) or (2), wherein the optical interference film is a multilayer film comprising a high refractive index film and a low refractive index film, or a multilayer film comprising films of different thicknesses.

[0018] (4) The transparent substrate according to the above (1), (2), or (3), wherein the optical interference film is one obtained by applying a sol-gel material of a metal oxide onto the transparent substrate and baking the material.

[0019] (5) The transparent substrate according to the above (4), wherein the sol-gel material of the metal oxide is one resulting from polycondensation of a metal alkoxide in an organic solvent in the presence of an acidic compound or a basic compound.

[0020] (6) The transparent substrate according to the above (5), wherein the metal alkoxide is an alkoxysilane or a tetraalkoxy compound of titanium, zirconium, aluminum, or tantalum.

[0021] (7) The transparent substrate according to any one of the above (1) to (6), wherein the optical interference film is one obtained by forming a film of a sol-gel material of a metal oxide on both sides of the transparent substrate by a dip method and baking the film.

[0022] (8) The transparent substrate according to any one of the above (1) to (7), wherein the transparent substrate is a silica glass, a soda glass, or an organic film.

[0023] (9) An organic electroluminescence device comprising the transparent substrate as defined in any one of the above (1) to (8).

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0024] FIG. 1 is a sectional view showing an application of the transparent substrate according to the present invention to the organic electroluminescence device.

[0025] FIG. 2 is a sectional view showing an illustration of internal confinement of light from the light-emitting layer in a case using a conventional transparent substrate.

[0026] FIG. 3 is a sectional view showing an illustration of extraction from the front face of the substrate, of light from the light-emitting layer in a case using the transparent substrate according to the present invention.

#### DESCRIPTION OF REFERENCE SYMBOLS

- [0027] 1. Transparent substrate
- [0028] 2. Transparent electrode
- [0029] 3. Organic layer having the light-emitting layer
- [0030] 4. Electrode
- [0031] 5. Light reflected on the interface between the transparent electrode and the transparent substrate and propagating in the device
- [0032] 6. Light reflected on the interface between the transparent substrate and the atmosphere and propagating in the device
- [0033] 7. Light not totally reflected on the interfaces, so as to be extracted from the device
- [0034] 8a and 8b. Optical interference layers according to the present invention
- [0035] 9. Transparent substrate for the organic electroluminescence device according to the present invention
- [0036] 10. Light extracted to the outside of the device by action of the optical interference layers according to the present invention
- [0037] 11. Light extracted to the outside of the device by action of the optical interference layers according to the present invention
- [0038]  $\theta_1$ . Angle of total reflection on the interface between the transparent electrode and the transparent substrate
- [0039]  $\theta_2$ . Angle of total reflection on the interface between the transparent substrate and the atmosphere

#### BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

[0040] An example of the organic electroluminescence device using the transparent substrate of the present invention is shown in FIG. 1. The device in the configuration of FIG. 1 is normally fabricated by successively depositing a



US 2004/0247875 A1

3

Dec. 9, 2004

transparent electrode 2, an organic layer 3 including a light-emitting layer, and an electrode 4 on a transparent substrate 9 according to the present invention. Since these deposited layers are very thin, they may cause dielectric breakdown if the surface of the transparent substrate is rough. Therefore, the device-side surface of the transparent substrate 9 according to the present invention needs to be smoothed well.

[0041] The present invention is also applicable to the device configuration of the top emission scheme, and in this scheme the light-emitting device is formed on another substrate and thereafter combined with the transparent substrate 9 according to the present invention.

[0042] In use of the transparent substrate 9 with the optical interference films according to the present invention, as to light which is emitted from the light-emitting layer 3 of the organic electroluminescence device and which is incident at an angle near the normal to the transparent substrate 9, interference occurs to reduce reflected light, because the phases of the reflected light and incident light on each film interface are reverse to each other, whereas transmitted light increases by that degree according to the momentum conservation law of light on the interface. For this reason, it becomes feasible to extract a greater quantity of light from the front face of the transparent substrate.

[0043] On the other hand, in a case using a conventional transparent substrate 1 without optical interference films as shown in FIG. 2, light 5 incident at angles equal to or greater than the critical angle  $\theta_1$  to the transparent substrate 1 among the light generated by the light-emitting layer 3, is totally reflected. The totally reflected light is again totally reflected on another electrode surface 4, and through repetitions of this process the light propagates in the device to dissipate. Even light incident at angles below the critical angle  $\theta_1$  into the transparent substrate 1 is again subject to reflection and refraction on the interface between the transparent substrate and the atmosphere, and light 6 incident at angles equal to or greater than the critical angle  $\theta_2$  is totally reflected and propagates in the transparent substrate 1, so as to result in failure in extracting the light from the front face of the substrate.

[0044] In contrast, the use of the transparent substrate with the optical interference films 8 according to the present invention enables the extraction of some portion of the light from the front face of the transparent substrate, as shown in FIG. 3, even if the light is incident at angles equal to or greater than the critical angles  $\theta_1$  and  $\theta_2$  from the light-emitting layer to the interfaces with the transparent substrate, though the principle still remains unclear at this stage. Accordingly, the external luminous efficiency of the ordinary organic electroluminescence devices can be largely increased by merely using the transparent substrate according to the present invention and, in turn, it becomes feasible to achieve both the satisfactory emission luminance and lifetime of the organic electroluminescence devices as described previously.

[0045] Since the transparent substrate according to the present invention is of the structure with the optical interference films on both sides, it has the advantage that a coating method capable of producing a large-area substrate at low cost, such as a dip method, can be applied.

[0046] The transparent substrate applied to the present invention is a transparent substrate such as a silica glass, a

soda glass, or an organic film. The substrate may be one with a color filter or a black matrix on the surface thereof. An optical interference film comprising at least one layer having such a refractive index and thickness as to decrease the quantity of reflection of the light emitted from the light-emitting device is formed on both sides of this transparent substrate. For example, in a case where the optical interference films of single-layer structure are provided, their thickness and refractive index are set so as to minimize the reflectance on the basis of the formula below.

$$R = \{(n^2 - n_s n_e) / (n^2 + n_s n_e)\}^2$$

[0047] The transparent substrate is in contact with the transparent electrode while forming a reflective interface, and conditions for zeroing reflection at a specific wavelength  $\lambda$  with a monolayer film being placed on the interface are  $n = (n_s n_e)^{1/2}$  and  $n \times d = (\lambda/4) \times N$ , where  $d$  is the thickness of the optical interference film,  $n$  the refractive index thereof,  $n_s$  the refractive index of the transparent substrate,  $n_e$  the refractive index of the transparent electrode, and  $N$  an arbitrary natural number. In application to the antireflection film of the display, the reflection over the entire visible light region is taken into consideration, and thus  $\lambda$  is normally set based on 520 nm being the center wavelength. In the present invention  $N$  is normally used in the range of 1 to 50.

[0048] The above formulas indicate that it is necessary to satisfy the amplitude condition that the refractive index of the film is a square root of the refractive index of the substrate and the phase condition that the optical thickness of the film is  $N$  times quarter of the center wavelength. For example, supposing the refractive index of the transparent substrate is 1.5 and the refractive index of the transparent electrode is 2.0, the refractive index of the monolayer film to be used should be 1.73. In addition, supposing the center wavelength is set at 520 nm,  $n \times d = 130$  nm and the thickness of the monolayer film can be set to  $N$  times about 75 nm. As described, the optical interference films according to the present invention normally have the refractive index preferably in the range of 1.1 to 2.3 and particularly preferably in the range of 1.2 to 1.9. The thickness of the films is normally preferably  $N$  times 10-500 nm and particularly preferably  $N$  times 50-200 nm; normally, the thickness falls preferably in the range of 10 to 25,000 nm and particularly preferably in the range of 50 to 10,000 nm.

[0049] It is also possible to use multilayer films such as double-layer films, for the purpose of controlling the reflection at a relatively low level in a wider wavelength range. There are two preferred configurations of the double-layer films. One of them is a sequential stack of a high refractive index film and a low refractive index film, the difference between refractive indices of which is preferably 0.01-1.00 and the thicknesses of which are set so as to hold down the reflectances on the respective films. The other is a type in which the structure is the same but the thicknesses of the respective films are preferably  $N$  times quarter of the center wavelength and  $N$  times half of the center wavelength.

[0050] Furthermore, the optical interference films may also be multilayer films composed of triple or more-layer films, for controlling the reflectance at a low level in a far wider wavelength range. A constituent material for the optical interference films according to the present invention can be any material out of organic monomolecular substances, organic polymers, and inorganic metal oxides that

US 2004/0247875 A1

Dec. 9, 2004

4

can achieve the appropriate refractive index and film thickness determined on the basis of the above formulas, and it is preferable to use a sol-gel material being a polycondensate of a metal alkoxide. The sol-gel material is obtained by polycondensation of the metal alkoxide in an organic solvent in the presence of an acidic compound or a basic compound.

[0051] The acidic compound can be one selected, for example, from mineral acids such as nitric acid, hydrochloric acid, and so on, and organic acids such as oxalic acid, acetic acid, and so on. The basic compound can be, for example, ammonia or the like. Specific examples of the above metal alkoxide include:

[0052] tetraalkoxysilanes such as tetramethoxysilane, tetraethoxysilane, tetrapropoxysilane, tetrabutoxysilane, and so on, trialkoxysilanes such as methyltrimethoxysilane, methyltriethoxysilane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, propyltrimethoxysilane, propyltriethoxysilane, butyltrimethoxysilane, butyltriethoxysilane, pentyltrimethoxysilane, pentyltriethoxysilane, hexyltrimethoxysilane, hexyltriethoxysilane, heptyltrimethoxysilane, heptyltriethoxysilane, octyltrimethoxysilane, octyltriethoxysilane, stearyltrimethoxysilane, stearyltriethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, 3-chloropropyltrimethoxysilane, 3-chloropropyltriethoxysilane, 3-hydroxypropyltrimethoxysilane, 3-hydroxypropyltriethoxysilane, 3-glycidopropyltrimethoxysilane, 3-glycidopropyltriethoxysilane, 3-methacryloxytrimethoxysilane, 3-methacryloxytriethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, trifluoropropyltrimethoxysilane, trifluoropropyltriethoxysilane, and so on, and dialkoxysilanes such as dimethyldimethoxysilane, dimethyldiethoxysilane, and so on; titanium tetraalkoxide compounds such as titanium tetraethoxide, titanium tetrapropoxide, titanium tetrabutoxide, and so on; zirconium tetraalkoxide compounds such as zirconium tetraethoxide, zirconium tetrapropoxide, zirconium tetrabutoxide, and so on; aluminum trialkoxide compounds such as aluminum tributoxide, aluminum triisopropoxide, aluminum triethoxide, and so on; barium dialkoxide compounds such as barium diethoxide and the like; tantalum pentaalkoxide compounds such as tantalum pentapropoxide, tantalum pentabutoxide, and so on; cerium tetraalkoxide compounds such as cerium tetramethoxide, cerium tetrapropoxide, and so on; yttrium trialkoxide compounds such as yttrium tripropoxide and the like; niobium pentaalkoxide compounds such as niobium pentamethoxide, niobium pentaethoxide, niobium pentabutoxide, and so on; and cadmium dialkoxide compounds such as cadmium dimethoxide, cadmium diethoxide, and so on; and these can be used singly or in combination of two or more compounds.

[0053] Among the alkoxysilanes as described above, it is preferable to use the tetraalkoxysilanes such as tetramethoxysilane, tetraethoxysilane, and so on, the trialkoxysilanes such as methyltrimethoxysilane, methyltriethoxysilane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, and so on, the titanium tetraalkoxide compounds, the zirconium tetraalkoxide compounds, the aluminum trialkoxide compounds, and the tantalum pentaalkoxide compounds.

[0054] Specific examples of the organic solvent used in the above polycondensation of the alkoxysilane and metal alkoxide, and in dissolution of metal salt include alcohols such as methanol, ethanol, propanol, butanol, and so on; ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, and so on;

aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, xylene, and so on; glycols such as ethylene glycol, propylene glycol, hexylene glycol, and so on; glycol ethers such as ethyl cellosolve, butyl cellosolve, ethyl carbitol, butyl carbitol, diethyl cellosolve, diethyl carbitol, and so on; N-methylpyrrolidone; and dimethylformamide; and these can be used singly or in mixture of two or more solvents. For the purposes of enhancing the long-term storage stability of the coating liquid and preventing uneven drying in applying the coating liquid onto the substrate, it is preferable to distill a low-boiling-point alcohol produced as a by-product, after completion of hydrolysis, to increase the boiling point and viscosity of the solvent in the coating liquid.

[0055] Now, an example of a method of producing the transparent substrate for the organic electroluminescence device according to the present invention will be described. First, the aforementioned polycondensate of the metal alkoxide is dissolved in the aforementioned organic solvent to prepare a coating liquid.

[0056] This coating liquid is applied onto both sides of the transparent substrate by a coating method usually employed, such as a dip method, a spin coating method, a transfer printing method, a brush coating method, a roll coating method, a spraying method, or the like. From the viewpoint of mass productivity, it is preferable to employ the dip method by which the coating liquid can be smoothly applied onto both sides in a single operation and which can readily achieve application even over a large area. The resultant coating films, if made from the metal alkoxide, are dried at a temperature of 50 to 80° C. and thereafter baked at a temperature of at least 100° C., preferably 100 to 500° C., for 0.5 to 1 hour, though the conditions depend on the material. This thermal curing can be conducted with use of equipment such as an oven, a hot plate, or the like.

[0057] Then the transparent substrate provided with the coating films is subjected to smoothing, if necessary, by a method such as polishing, pressing, application of a transparent planarizing film, or the like.

[0058] Although the case of the single-layer films was described above, the optical interference films of multiple layers can be formed by repeating the steps as described above. In the case of the optical interference films of multiple layers, it is a matter of course that the compositions, the film thicknesses, and the refractive indices of the respective layers constituting the optical interference films may be determined independently of each other.

[0059] The present invention will be explained below in further detail with examples, and these should be considered merely as illustrative but not restrictive on the present invention.

#### EXAMPLE 1

[0060] A silica-base sol-gel coating material (trade name LR-201A manufactured by NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) was applied onto both sides of a glass substrate by the dip method so as to form a film in a thickness of 103 nm on each side. This substrate was heated to bake at 510° C. in an oven for 30 minutes. The substrate was taken out from the oven and the refractive index of the coating films was measured and found to be 1.26. Furthermore, the reflectance of this substrate for light at the wavelength of 550 nm was measured and found to be 2%. Since the reflectance of a glass substrate obtained without the present treatment was 4%, it was confirmed that the reflectance was decreased by the present treatment.

US 2004/0247875 A1

Dec. 9, 2004

5

## EXAMPLE 2

[0061] (Silica plus inorganic oxide)-base sol-gel coating materials (trade names H-7000, H-1000, and LR-202 manufactured by NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) were laminated on both sides of the glass substrate by the dip method so as to form films in a thickness of 103 nm. This substrate was heated to bake at 510° C. in the oven for 30 minutes. The substrate was taken out from the oven and the reflectance of the substrate for light at the wavelength of 550 nm was measured and found to be 0.3%. Since the reflectance of the glass substrate obtained without this treatment was 4%, it was confirmed that the reflectance was decreased by this treatment.

## EXAMPLE 3

[0062] Organic electroluminescence devices were formed using the transparent substrates with the optical interference layers obtained by above Examples 1 and 2, and the transparent substrate without the optical interference layers as a comparative example. An indium-tin oxide (ITO) layer was formed as a transparent electrode in the thickness of 100 nm by sputtering on one of the optical interference layers of each transparent substrate. At this time the sheet resistance was 20  $\Omega/\text{cm}^2$ .

[0063] The following layers were successively formed on the surface of the transparent electrode: a hole-transporting layer in a thickness of 70 nm of an oligoaniline derivative described in Japanese Patent Application No. 2000-341775 previously filed by the present applicant (one obtained by dissolving an aniline pentamer in DMF and doping it with 3-fold mol equivalent of 5-sulfosalicylic acid); a light-emitting layer in a thickness of 50 nm of N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-bisphenyl-4,4'-diamine ( $\alpha$ -NPD); and an electron-transporting layer in a thickness of 50 nm of tris(8-hydroxyquinoline)aluminum ( $\text{Alq}_3$ ). Then a magnesium-silver alloy was evaporated to form a cathode. In this case the thickness of the cathode was 200 nm.

[0064] A voltage of 10 V was applied between both electrodes of the organic electroluminescence devices formed in this manner, to measure the quantity of emission from the front face of the transparent substrate. The measured values of the devices formed with the transparent substrates of Examples 1 and 2 were compared relative to that of the comparative example defined as 1.

[0065] As a result, the device of Example 1 demonstrated the value of 1.2, and the device of Example 2 the value of 1.3, and it was confirmed from the result that the use of the transparent substrate according to the present invention significantly increased the luminance of surface emission from the organic electroluminescence devices of conventional structure.

## INDUSTRIAL APPLICABILITY

[0066] As detailed above, the substrate for the organic electroluminescence device according to the present invention is excellent in mass productivity, and, by constructing the device using the substrate, it is feasible to fabricate the organic electroluminescence device with improved light extraction efficiency to the outside.

1-9. (Canceled).

10. A transparent substrate for an organic electroluminescence device, wherein an optical interference film compris-

ing at least one layer having such a refractive index and a film thickness as to reduce a quantity of reflection of light emitted from a light-emitting layer is provided on both sides of the transparent substrate.

11. The transparent substrate according to claim 10,

wherein the optical interference film has a refractive index of from 1.1 to 2.3 and a film thickness of from 10 to 25,000 nm.

12. The transparent substrate according to claim 10,

wherein the optical interference film is a multilayer film comprising a high refractive index film and a low refractive index film, or a multilayer film comprising films of different thicknesses.

13. A transparent substrate for an organic electroluminescence device, wherein an optical interference film comprising at least one layer having such a refractive index and a film thickness as to reduce a quantity of reflection of light emitted from a light-emitting layer is provided on both sides of the transparent substrate,

wherein the optical interference film is one obtained by applying a sol-gel material of a metal oxide onto the transparent substrate and baking the material.

14. The transparent substrate according to claim 13,

wherein the optical interference film has a refractive index of from 1.1 to 2.3 and a film thickness of from 10 to 25,000 nm.

15. The transparent substrate according to claim 13,

wherein the optical interference film is a multilayer film comprising a high refractive index film and a low refractive index film, or a multilayer film comprising films of different thicknesses.

16. The transparent substrate according to claim 13,

wherein the sol-gel material of the metal oxide is one resulting from polycondensation of a metal alkoxide in an organic solvent in the presence of an acidic compound or a basic compound.

17. The transparent substrate according to claim 16,

wherein the metal alkoxide is an alkoxysilane, or a tetraalkoxide compound of titanium, zirconium, aluminum, or tantalum.

18. The transparent substrate according to claim 13,

wherein the optical interference film is one obtained by forming a film of a sol-gel material of a metal oxide on both sides of the transparent substrate by a dip method and baking the film.

19. The transparent substrate according to claim 10,

wherein the transparent substrate is a silica glass, a soda glass, or an organic film.

20. The transparent substrate according to claim 13,

wherein the transparent substrate is a silica glass, a soda glass, or an organic film.

21. An organic electroluminescence device comprising the transparent substrate as defined in claim 10.

22. An organic electroluminescence device comprising the transparent substrate as defined in claim 13.

\* \* \* \* \*